Zur

Kenntniss des Durols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde.

Einer hohen

philosophischen Facultät der Universität zu Rostock

vorgelegt

von

E. Schnapauff

aus Rostock.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1888.

Referent: Professor **O. Jacobsen.**

Seinem

Onkel und früheren Vormunde

Herrn

Rittergutsbesitzer C. Schnapauff

auf Vietzen

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0159

Kurzer Ueberblick über die Geschichte des Durols und seiner bis jetzt bekannten Derivate.

Zuerst stellten Jannasch und Fittig[1]) durch Einwirkung von Methyljodid und Kalium auf Monobrompseudocumol ein Tetramethylbenzol dar, welchem sie den Namen Durol beilegten. Später erhielt Jannasch das Durol auf demselben Wege aus dem festen Dibrommetaxylol[2]), sowie aus p. Dibrom p. xylol[3]).

Montgolfier[4]) giebt an, beim Durchleiten von Terpentinöl durch eine glühende Röhre Durol beobachtet zu haben.

Das Durol befindet sich nach Ador und Rilliet[5]), Friedel und Crafts[6]) und O. Jacobsen[7]) unter den Producten der Methylirung des Benzols oder seiner niedrigern Homologen mittelst Methylchorid und Aluminiumchlorid.

Schon früher will Berthelot[8]) im Steinkohlentheeröl Durol gefunden haben, welche Ansicht in neuerer Zeit K. E. Schulze[9]), im Widerspruch mit den Beobachtungen von O. Jacobsen, bestätigen zu können glaubt.

Die Constitution des Durols bestimmte Reuter[10]) dadurch, dass er die Pseudocumolsulfonsäure durch

---

[1]) Zeitschr. f. Chem, 1870, 161. — [2]) Ber. VII. 692. — [3]) Ber. X. 1354. — [4]) Ann. chim. et phys. [5]. 19. 164. — [5]) Ber. XII. 331. — [6]) Ann. chim. et phys. [6]. 1. 449—532. — [7]) Ber. XIV. 2624. — [8]) Comp. rend. 65, 465. — Bull, soc. chim. 7, 41. Zeitschr. f. Chem. 1867. 713. — [9]) Ber. XVIII. 3032. ibid. XX. 409. — [10]) Ber. XI. 31.

Schmelzen mit ameisensaurem Natrium in Durylsäure überführte.

Von Derivaten des Durols stellten Jannasch und Fittig[1]) das Dibromdurol, sowie dass Dinitrodurol dar.

Gissmann[2]) beschrieb das Monobromdurol, sowie die Dinitrodurylsäure. Auch giebt er an, das beim Versuche das Durol durch Chromsäure zu oxydiren, dasselbe stets vollständig zerstört würde.

Von den durch Oxydation des Durols entstehenden Säuren beschrieb Jannasch die Durylsäure[3]) (od. Cumylsäure), und die Cumidinsäure[4]).

Die dem Durol entsprechende vierbasische Säure, die Pyromellithsäure wurde durch Erdmann[5]) bei der trockenen Destillation der Mellithsäure entdeckt.

Diese Pyromellithsäure, sowie das aus derselben dargestellte Anhydrid wurde näher untersucht von Bayer[6]).

Die Constitution der Pyromellithsäure bestimmte O. Jacobsen[7]) dadurch, dass er Durol durch Oxydation in diese Säure überführte.

Fernere Derivate des Durols stellten Friedel und Crafts[8]) dar, indem sie Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Durol und Phtalsäureanhydrid einwirken liessen, es resultirte die Duroylbenzoësäure.

Ein Gemenge von Durol und Benzoylchlorid wurde nach Friedel, Crafts und Ador[9]) durch Aluminiumchlorid in Durylbenzoyl und Durendibenzoyl übergeführt.

Aus neuerer Zeit sind dann noch die Arbeiten von Nef[10]) zu erwähnen. Dieser beschreibt verschiedene

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1870. 161. — [2]) Inaug.-Dissert. Göttingen 1875. — [3]) Zeitschr. f. Chem. 1870. 449. — [4]) ibid. 1871. 33. — [5]) Ann. 80. 281. — [6]) Ann. Supl. 7. 37. — [7]) Ber. XVII. 2516. — [8]) Bull. soc. chim. 35. 508. — [9]) Jahrber. ü. Fortschr. d. Chem. 1879. 372. — [10]) Ber. XVIII. 2801. ibid. 3496.

Durolderivate, welche er bei dem Versuche, das Chinon der Pyromellithsäure darzustellen, erhielt.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Durol erhielten Alb. Colson und H. Gautier[1]) ein in den Seitenketten chlorirtes Duroltetrachlorid.

Schliesslich berichtet O. Jacobsen[2]) über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Durol.

Zur Kenntniss des Durols.

Das zur Darstellung der, in nachfolgender Arbeit beschriebenen, Derivate erforderliche Durol wurde nach dem von Friedel und Crafts[3]) angegebenen Verfahren dargestellt.

Zu diesem Zwecke wurden 10 Klo. rohen Pseudocumols, von ca. 150—170° siedend, mit einer passenden Menge Aluminiumchlorids versetzt und 10 Tage lang Methylchlorid eingeleitet.

Ein Apparat, welcher sich für diese Synthese als recht practisch erwies, war folgender Maassen hergerichtet: Das in einem geräumigen Kolben aus 200 gr. acetonfreiem Methylalkohol, 400 gr. Chlornatrium und 600 gr. Schwefelsäure entwickelte Methylchlorid[4]) passirte, um von anhaftender Salzsäure befreit und dann getrocknet zu werden, drei Waschflaschen, von welchen die erste Wasser, die beiden folgenden Schwefelsäure enthielten; dann trat es in den mit Aluminiumchlorid versetzten Kohlenwasserstoff ein.

---

[1]) Comp. rend. 102. 1075—77. — Bull. soc. chim. XLVI. 197—99. — [2]) Ber. XIX. 1203. — [3]) Comp. rend. 85, 74. — [4]) Diese Mischung, schwach erwärmt, giebt einen sehr constanten, über 24 Stunden andauernden Gasstrom aus.

Die 10 Klo. Pseudocumol waren in vier Kolben vertheilt, welche in einem, von einem Luftbade umgebenen Sandbade aufgestellt waren; — während der Reaction herrschte im Sandbade eine Temperatur von 110—120°. — Bevor jedoch der Gasstrom in einen neuen Kolben gelangte, wurde er wiederum mit Wasser gewaschen und durch Schwefelsäure getrocknet. — Das Methylchlorid von der in reichlicher Menge mitabgeblasenen Salzsäure zu reinigen, schien deswegen von Wichtigkeit, weil nach O. Jacobsen[1]) Salzsäuregas aus methylirten Benzolen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid wieder Methylchlorid abspaltet. —

Das aus dem letzten Kolben in geringer Menge austretende Methylchlorid wurde in einem Gasometer aufgefangen, um später noch einmal den Apparat zu passiren.

Nach 10 Tagen wurde der Apparat auseinandergenommen, der Kohlenwasserstoff mit schwacher Sodalösung und dann mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und fractionirt.

— Dem Destillationskolben war ein Le Bel Henningerscher Kühler aufgesetzt. —

Anfangs gingen geringe Mengen, dem Siedepunkte nach als Xylol zu schätzen, über, dann folgte mehr als die Hälfte der Gesammtmenge unangegriffenen Pseudocumols (150—170°). Aus dem von 170—220° übergehenden Destillate wurde durch häufiges und sehr sorgfältiges Fractioniren eine von 180—210° siedende Fraction abgeschieden.

Von dieser Fraction erstarrte der von 190—200° übergehende Theil schon theilweise bei gewöhnlicher Temperatur. In Kältemischung gebracht, bildete er einen ziemlich festen Krystallbrei. Dieser Brei wurde in

[1]) Ber. XVIII. 338.

Kältemischung ausgesogen. Die abgesogene Flüssigkeit wurde mit den von 180—190° und von 200—210° siedenden Fractionen vereinigt, ungefähr das gleiche Volumen Schwefelsäure hinzugethan und geschüttelt, bis eine, nach dem Absitzen herausgenommene Probe des Kohlenwasserstoffes in Kältemischung erstarrte.

Alsdann wurde wiederum in Kältemischung abgesogen, das Filtrat nochmals mit Schwefelsäure ausgeschüttelt u. s. f.

Das erhaltene Durol wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, schmolz dann constant bei 81° und siedete vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 195°.

Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf Durol.[1])

Trägt man gepulvertes Durol in die etwa $2^1/_2$fache Menge eiskalt gehaltenen Schwefelsäurechlorhydrins allmählich ein, so entsteht als Hauptproduct Durolsulfochlorid, daneben in erheblicher Menge Sulfodurid und nur wenig Durolsulfonsäure. Versetzt man die entstandene halbflüssige Masse vorsichtig mit Eisstückchen und Wasser, so kann die schwefelsaure und salzsaure Lösung der Sulfonsäure von dem Gemenge des Durolsulfochlorids mit dem Sulfodurid abgesogen werden.

Durch überschüssige Natronlauge wird aus der abgesogenen Flüssigkeit die Sulfonsäure fast vollständig als Natronsalz abgeschieden.

Das Durolsulfochlorid lässt sich durch Krystallisiren aus Alkohol und schliesslich aus Aether von dem Sulfo-

---

[1]) O. Jacobsen u. E. Schnapauff. Ber. XVIII. 2841.

durid befreien. Man löst das Gemenge in wenig warmem Alkohol und kühlt die Lösung sofort auf 0° ab.

Der entstandene Krystallbrei wird ausgesogen, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und aus warmem Aether umkrystallisirt, bis das Sulfochlorid von wässerigen Alkalien klar gelöst wird.

Das Sulfodurid bleibt in den Mutterlaugen. Es kann durch Erwärmen mit weingeistiger Natronlauge, Fällen mit Wasser und Krystallisiren aus verdünntem Weingeiste rein erhalten werden.

Beabsichtigt man nicht Durolsulfochlorid, sondern durolsulfonsaure Salze zu gewinnen, so wird das ausgesogene Gemenge von Durolsulfochlorid und Sulfodurid in wenig Weingeist gelöst, mit überschüssiger Natronlauge versetzt und kurze Zeit im Wasserbade erwärmt. Man fügt dann Wasser hinzu und lässt vollständig erkalten.

Dem krystallinisch ausgeschiedenen durolsulfonsauren Natrium ist dann das Sulfodurid beigemengt.

Es kann dem trockenen Gemenge durch Waschen mit Aether entzogen werden, bei dessen Verdunstung es in sofort ganz reinem Zustande zurückbleibt.

Das durolsulfonsaure Natrium, von dem noch ein kleiner Theil durch Verdampfen der Mutterlauge erhalten wird, lässt sich durch Umkrystallisiren leicht reinigen. Aus seiner heissen verdünnten Lösung wird durch Fällen mit Chlorbaryum das sehr schwer lösliche Baryumsalz, und aus diesem jedes andere Salz der Durolsulfonsäure gewonnen.

Mit Benutzung des angegebenen Weges wurden die folgenden Durolderivate dargestellt:

Die **Durolmonosulfonsäure,** $C_{10}H_{13} \cdot SO_3H$, ist, wie alle übrigen Sulfonsäuren der Benzolkohlenwasserstoffe, leicht in Wasser löslich, aber schwer löslich in mässig verdünnter Schwefelsäure. Man erhält sie daher

in krystallinischem Zustande, wenn man das Product der Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin auf Durol nur bis zum Maximum der Verdickung mit Eiswasser versetzt, das ausgeschiedene Gemenge von Durolsulfochlorid, Sulfodurid und Sulfonsäure auf Thonplatten trocknet, dann mit sehr wenig Wasser auszieht, und zu der wässerigen Lösung der Sulfonsäure eine geeignete Menge concentrirter Schwefelsäure hinzufügt.

Ihr **Natriumsalz** $C_{10}H_{13} \cdot SO_3Na$, ist in heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwer löslich, fast unlöslich selbst in sehr verdünnter kalter Natronlauge. Es krystallisirt beim Erkalten seiner wässerigen Lösung in perlmutterglänzenden rhombischen Blättchen, welche kein Krystallwasser enthalten.

Das **Kaliumsalz,** $C_{10}H_{13}SO_3K$, ist ebenfalls in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus heissem Wasser in dünnen rhombischen Blättchen. Es ist ebenfalls wasserfrei, schliesst jedoch leicht etwas Mutterlauge ein.

Das **Baryumsalz,** $(C_{10}H_{13} \cdot SO_3)_2Ba$, wird aus der heissen Lösung des Natriumsalzes durch Chlorbaryum in kleinen Schuppen oder rhombischen Blättchen gefällt, die auf Papier zu einer silberglänzenden Haut zusammentrocknen. Es ist wasserfrei und selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich.

Das **Kupfersalz,** $(C_{10}H_{13} \cdot SO_3)_2Cu$, ist in kaltem Wasser ebenfalls so schwer löslich, das es leicht durch Fällung der heissen Lösung des Natriumsalzes mit schwefelsaurem Kupfer gewonnen wird. Es krystallisirt gut in wasserfreien, sechsseitigen Tafeln.

Das **Durolmonosulfochlorid,** $C_{10}H_{13} \cdot SO_2Cl$, krystallisirt aus warmem Aether sehr schön in glasglänzenden, spröden Prismen, die bei 99° schmelzen. Es ist leicht löslich in warmem, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether.

Das **Durolmonosulfamid,** $C_{10}H_{13} \cdot SO_2 \cdot NH_2$, wird durch Einwirkung von Ammoniak auf die alkoholische Lösung des Sulfochlorids gewonnen. Es krystallisirt aus Alkohol in schönen, langen Prismen, die bei 155° schmelzen. Es ist sehr leicht löslich in heissem, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in Aether, fast unlöslich in kaltem Wasser. Von grossen Mengen heissen Wassers wird es gelöst und scheidet sich beim Erkalten in langen, äusserst feinen Nadeln ab. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 190° wird es glatt gespalten.

Das **Sulfodurid,** $(C_{10}H_{13})_2 \cdot SO_2$, bleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als langstrahlige, krystallinische Masse zurück. In sehr schönen langen Prismen erhält man es, wenn seine alkoholische Lösung bis fast zur Trübung mit Wasser versetzt und dann der Verdunstung überlassen wird. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Von Wasser wird es selbst in Siedehitze nur spurweise gelöst. Der Schmelzpunkt liegt bei 37°. In luftverdünntem Raume lässt sich das Sulfodurid unzersetzt destilliren. Unter gewöhnlichem Drucke wird es bei der Destillation grösstentheils zersetzt, wobei schweflige Säure entweicht und Durol destillirt. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° wird es glatt in Durol und Schwefelsäure gespalten. Eine Schwefelbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,941 gr. Substanz gaben 0,6816 gr. Baryumsulfat.

Berechnet für $C_{20}H_{26}SO_2$	Gefunden
S = 9,697	9,543 %

Durenol, $C_{10}H_{13} \cdot OH$, dasselbe wurde durch Schmelzen des durolsulfonsauren Natriums mit Kaliumhydroxyd gewonnen.

Man hat es hierbei in der Hand, durch kurzes, starkes Erhitzen fast ausschliesslich Durenol, oder durch

anhaltendes, schwächeres Erhitzen vorwiegend die durch Oxydation des Durenols entstehende Oxydurylsäure zu erhalten, aus ganz denselben Gründen, wie sie O. Jacobsen bei der Kalischmelze der Mesitylensulfonsäure angiebt[1]).

Das Durenol wird aus der kaltgehaltenen Lösung der Schmelze durch Uebersättigen mit Salzsäure direct in fester Form ausgefällt. Es krystallisirt aus warmem Weingeist sehr schön in grossen flachen Prismen, schmilzt bei 117° und beginnt schon bei dieser Temperatur in zarten Blättchen zu sublimiren, es ist auch mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Sein Siedepunkt liegt bei 249—250° (Quecksilber ganz in Dampf).

Bromdurenol, $C_{10}H_{12} \cdot Br.OH$, erhält man durch Bromiren des Durenols in Eisessiglösung. Die durch Wasser gefällte Verbindung krystallisirt aus heissem, verdünntem Weingeist in schönen, langen, glasglänzenden Prismen, welche bei 118° schmelzen. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser.

Bei einer Brombestimmung gaben 0,720 gr. Substanz 0,5831 gr. Bromsilber.

Berechnet für $C_{10}H_{13}BrO$	Gefunden
$Br = 34{,}93$	34,44%

Nitrodurenol, $C_{10}H_{12} \cdot NO_2 \cdot OH$. Gepulvertes Durenol wurde bei 0° in gewöhnliche Salpetersäure eingetragen, die Lösung mit Eis versetzt, die dadurch ausgeschiedene weiche, gelbe Masse in Aether gelöst. Aus dieser Lösung wurde das Nitrodurenol durch kohlensaures Ammoniak ausgeschüttelt und durch Salzsäure als flockiger Niederschlag gefällt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Weingeist bildete die Verbindung eine hellgelbe, constant bei 130° schmelzende Masse, fast unlöslich in Wasser, sehr

[1]) Ann. Chem. Pharm. 195. 274.

leicht löslich in Alkohol und mit dunkelgelber Farbe in Alkalien oder deren kohlensauren Salzen.

Oxydurylsäure, $C_6\,\overset{1}{H}.\,\overset{2}{CO_2}\,H.\,\overset{3}{OH}.\,\overset{4}{CH_3}.\,\overset{6}{CH_3}.$ Diese, durch anhaltendes Schmelzen von Durenol mit Kaliumhydroxyd entstehende Säure wurde in Form ihres gut krystallisirenden Calciumsalzes gereinigt. Aus der Lösung desselben wird sie durch Salzsäure flockig gefällt. Sie ist in kaltem Wasser fast garnicht und auch in heissem nur sehr wenig löslich. Aus heisser wässeriger Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in krystallinischen Flocken ab. Sehr leicht löslich ist sie in Alkohol. Aus verdünntem Weingeist krystallisirt sie in nur kleinen Nadeln. Sie schmilzt bei 148° und lässt sich unzersetzt sublimiren.

Von den übrigen Orthophenolsäuren unterscheidet sie sich dadurch, dass ihre löslichen Salze mit Eisenchlorid nicht eine violette Färbung, sondern einen schmutzig braunen Niederschlag geben. Die Lösung der freien Säure in verdünntem Weingeist färbt sich dagegen mit Eisenchlorid vorübergehend blau.

Das **Calciumsalz,** $(C_{10}\,H_{11}\,O_3)_2\,Ca + 2\,H_2\,O,$ ist in kaltem Wnsser ziemlich schwer löslich und krystallisirt in kleinen, derben, glasglänzenden Prismen.

Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 190—200° wird die Oxydurylsäure in Kohlensäure und ein Pseudocumenol gespalten. Das so erhaltene Pseudocumenol schmolz nach einmaligem Krystallisiren aus verdünntem Weingeiste zwischen 85° und 88°. Es muss identisch sein mit dem von Edler[1]) dargestellten, welches in reinem Zustande bei 93° schmilzt.

Nach O. Jacobsen[2]) eignet sich die Behandlung des Durols mit gewöhnlicher Schwefelsäure nicht zur

[1]) Ber. XVIII. 630. — [2]) Ber. XIX. 1209.

Darstellung der Durolmonosulfonsäure, sondern führt zu eigenartigen Umsetzungen. Als er jedoch rauchende, krystallinische Schwefelsäure auf Durol einwirken liess, erhielt er sofort die Duroldisulfonsäure, von dieser beschrieb er das Sulfamid.

Von mir wurden noch einige Salze dieser Disulfonsäure dargestellt. Zu dem Zwecke wurde die, durch Lösen des Durols in krystallinischer, rauchender Schwefelsäure erhaltene Disulfonsäure aus dieser Lösung durch vorsichtiges Eintragen von Eisstückchen gefällt, vor der Pumpe ausgesogen und auf einer Thonplatte getrocknet. Alsdann wurde die Säure in wenig Wasser gelöst und aus dieser Lösung mit stark überschüssiger Natronlauge das Natriumsalz als schwach perlmutterglänzender Niederschlag gefällt, derselbe wurde ausgesogen und mit Natronlauge gewaschen, bis alles schwefelsaure Natrium entfernt war.

Das **duroldisulfonsaure Natrium**, $C_{10}\,H_{12}\,(SO_3\,Na)_2$, ist fast unlöslich in starker Natronlauge, sehr leicht löslich in Wasser. Aus stark verdünnter Natronlauge erhielt ich es nach wochenlangem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure in kleinen, aus schwach perlmutterglänzenden Blättchen bestehenden wasserfreien Warzen.

Das
duroldisulfonsaure Baryum, $C_{10}\,H_{12}\cdot(SO_3)_2\cdot Ba$,
wurde aus der wässerigen Lösung des Natriumsalzes durch Fällen mit Chlorbaryum erhalten. Es bildet mikroskopische wasserfreie Blättchen, und ist sowohl in heissem, wie in kaltem Wasser fast unlöslich. — Durch Kochen mit Kupfersulfatlösung wird es übergeführt in:
das **duroldisulfonsaure Kupfer $C_{10}\,H_{12}\cdot(SO_3)_2\cdot Cu$.**

Dies auch in heissem Wasser recht schwer lösliche Salz, scheidet sich beim Erkalten seiner heissen

wässerigen Lösung in wasserfreien, kleinen Warzen ab, die aus mikroskopischen kleinen Nädelchen zusammengesetzt sind.

Durch Behandeln des disulfonsauren Natriumsalzes mit der erforderlichen Menge Phosphorpentachlorids wurde:

das **Duroldisulfodichlorid,** $C_{10}\ H_{12} \cdot (SO_2\ Cl)_2$

erhalten. Es krystallisirt aus Aether in kleinen rhombischen Blättchen, die sich bei 150 — 155° zersetzen.

Durch Oxydation des Durols entstehende Säuren.

Wie Jannasch[1]) angiebt, entstehen bei der Oxydation des Durols mit verdünnter Salpetersäure zwei Säuren, eine einbasische, die Durylsäure, sowie eine zweibasische, welche er als Cumidinsäure bezeichnet. Von dieser letzteren Säure war bisher die Constitution nicht ermittelt, auch war die Möglichkeit, dass sie ein Gemenge mehrerer isomerer Säuren sei, nicht ausgeschlossen.

Bevor ich jedoch zur näheren Untersuchung der von Jannasch dargestellten Säure schritt, suchte ich durch die Wurtz'sche Synthese mittelst Chlorkohlensäureester und Natriumamalgam aus reinem, festen Dibrommetaxylol eine Cumidinsäure zu erhalten, welche notorisch die Constitution:

$$C_6\ H_2 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CO_2\ H} \cdot \overset{6}{CO_2\ H}$$

besitzen musste.

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1871. 33.

Frühere im hiesigen Laboratorium angestellte Versuche hatten ergeben, dass die Wurtz'sche Synthese bei der gewöhnlichen Form ihrer Anwendung in diesem Falle wesentlich zur Xylylsäure und nicht zur gewünschten Cumidinsäure führe.

Ich habe das Verfahren mit Erfolg dahin abgeändert, dass ich Dibrommetaxylol in sehr reichlicher Menge absolut wasserfreien Aethers löste, eine überschüssige Menge Chlorkohlensäureaethylesters hinzufügte, das Gemenge in einen Druckkessel brachte und überschüssiges 5 pc. Natriumamalgam in einem Körbchen aus Drahtnetz hineinhängte. Dann wurde das Ganze 36 Stunden hindurch auf ca. 110°, schliesslich zur Beendigung der Reaction auf eine höhere Temperatur bis zu fast 20 Atm. Druck erhitzt.[1]) Von dem Inhalte des Autoklaven wurde dann der Aether abdestillirt, der Rückstand zur Verseifung der Ester mit alkoholischer Kalilauge erwärmt, nach Abdestilliren des Alkohols, wurde mit Wasser ausgezogen und das Säuregemenge mit Salzsäure gefällt.

Durch Destillation im Wasserdampfstrome wurde von diesem Säuregemenge eine Säure abgeblasen, welche aus Alkohol in langen, dicken Prismen krystallisirte und welche bei 126° schmolz; diese Säure musste somit Xylylsäure sein, was eine angestellte Elementaranalyse bestätigte.

Die im Kolben rückständige, noch sehr unreine Cumidinsäure wurde durch Ueberführen in das Calciumsalz gereinigt und sodann mittelst Methylalkohol und Salzsäuregas in den Dimethylester übergeführt.

---

[1]) Zur Ausführung dieser Synthese war derzeit Herr Dr. Reuter so freundlich, mir einen Autoklaven der Langfeld & Reuter'schen Fabrik zur Verfügung zu stellen. — Ich nehme an dieser Stelle Gelegenheit, Herrn Dr. Reuter meinen Dank für die mir erwiesene Gefälligkeit auszusprechen.

Die α-**Cumidinsäure,** $C_6 H_2 \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{CO_2 H} \cdot \overset{6}{CO_2 H}$, gewonnen durch Verseifen ihres Dimethylesters, ist selbst in heissem Wasser sehr schwer löslich, fast unlöslich in kaltem Wasser; sie scheidet sich aus heisser wässeriger Lösung in sehr kleinen zu Flocken vereinigten Nadeln ab. Aus heissem Alkohol, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist, wird sie in deutlichen Krystallen erhalten, die unter dem Mikroskope als wohlausgebildete, glasglänzende Prismen erkannt werden.

Sie schmilzt noch nicht bei der Temperatur siedender Schwefelsäure. Vorsichtig auf freier Flamme weiter erhitzt, kann sie ohne wesentliche Zersetzung zum Schmelzen gebracht werden, wobei sie in kleinen Blättchen sublimirt.

Die Elementaranalyse der Säure ergab folgende Resultate:

I. 0,331 gr. Substanz lieferten 0,1545 gr. Wasser und 0,732 gr. Kohlensäure.

II. 0,355 gr. Substanz lieferten 0,168 gr. Wasser und 0,800 gr. Kohlensäure.

	Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{10} H_{10} O_4$		I.	II.
H =	5,155	5,196	5,280 %
C =	61,855	60,302	61,465 „
O =	32,990		
	100		

Durch kohlensaures Baryum wurde die Säure in das

α-cumidinsaure Baryum

$C_6 H_2 . (CH_3)_2 . (CO_2)_2 Ba + 1\frac{1}{2} H_2 O$ übergeführt, dasselbe ist leicht in Wasser löslich und scheidet sich aus der concentrirten Lösung in wohlausgebildeten Krystallen ab.

Die Krystallwasserbestimmung ergab folgende Zahlen:

Bei 120° verloren:

I. 1,3935 gr. Salz 0,107 gr. Wasser.

II. 1,9325 „ „ 0,1425 „ „

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{10} H_8 O_4 Ba + 1^1/_2 H_2 O$	I.	II.
$H_2 O = 7,58$	7,75	7,32 %

Die Bestimmungen des Baryums im wasserfreien Salze ergab:

I. für 1,2855 gr. Salz 0,883 $Ba SO_4$

II. „ 1,786 „ „ 1,204 „ „

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{10} H_8 O_4 Ba$	I.	II.
$Ba = 41,64$	40,37	39,58 %

Der

α-Cumidinsäuredimethylester

$$C_6 H_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot (CO_2 CH_3)_2,$$

krystallisirt beim Erkalten seiner methylalkoholischen Lösung in langen, asbestartig verfilzten Nadeln, beim sehr langsamen Verdunsten einer in der Kälte gesättigten Lösung in grossen dünnen Tafeln.

Er schmilzt bei 76° und siedet gegen 297° (Quecksilber ganz in Dampf).

Neben der Xylylsäure und der Cumidinsäure entstand bei der oben angeführten Synthese noch ein dritter wohl charakterisirter Körper.

Nachdem nämlich die Salze der gebildeten Säuren durch Wasser ausgezogen waren, hinterblieb eine graue Schmiere; diese wurde im Vacuum der Destillation unterworfen. Das Destillat erstarrte theilweise zu einer weissen, krystallinischen Masse, welche vor der

Pumpe ausgesogen und mit kaltem Alkohol gewaschen wurde. Der Körper ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Aether und sehr leicht in heissem Benzol. Aus der heissen alkoholischen Lösung krystallisirt er in ziemlich grossen Prismen, aus heissem Benzol in weissen verfilzten Nädelchen, er schmilzt von 168—170° und siedet erst über 300°, wobei er sich theilweise in Quecksilber und eine ölige, stark aromatisch riechende Flüssigkeit zersetzt.

Einer angestellten Quecksilberbestimmung zufolge, dürfte der Körper als ein Quecksilberdixylyl angesprochen worden. Leider war eine, zu einer genauen Untersuchung des Körpers hinreichende Menge nicht vorhanden.

Nachdem somit durch diese Synthese eine der drei möglichen Cumidinsäuren bekannt war, suchte ich durch Oxydation des Durols Cumidinsäure zu erhalten und zwar auf zweierlei Weise. Einerseits untersuchte ich nämlich diejenige Säure, welche nach dem von Jannasch benutzten Verfahren neben Durylsäure bei der Oxydation des Durols mit verdünnter Salpetersäure entsteht, und von welcher, nach Behandlung des Säuregemenges mit Zinn und Salzsäure, die Durylsäure durch lange fortgesetzte Destillation im Dampfstrome getrennt wurde; andererseits gewann ich aus dieser Durylsäure durch weitere Oxydation mittelst Kaliumpermanganats in schwach alkalischer Lösung einen zweiten Antheil Cumidinsäure.

In beiden Fällen war das Product dasselbe. Es bestand in beiden Fällen aus einem Gemenge zweier Cumidinsäuren, welche sich nicht in Form ihrer Calcium- oder Baryumsalze, hingegen leicht in Form ihrer Dimethylester von einander trennen liessen.

Beim Krystallisiren ihres Estergemenges aus warmem Methylalkohol schied sich zunächst in grossen Krystallen ein nach wiederholtem Umkrystallisiren constant bei 114° schmelzender Ester aus, später ein zweiter Ester, der bei 76° schmilzt und überhaupt mit dem oben beschriebenen, auf synthetischem Wege dargestellten durchaus übereinstimmt.

Die Säure, welche durch Verseifen des bei 114° schmelzenden Esters erhalten wurde, mag hier als β-Cumidinsäure bezeichnet werden.

Diese

$$\beta\text{-Cumidinsäure, } C_6 H_2 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}H_3 \cdot \overset{2}{C}O_2 H \cdot \overset{5}{C}O_2 H,$$

ist unlöslich in kaltem, fast unlöslich in heissem Wasser, sowie in Petroleumäther, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol. Aus letzterem scheidet sie sich beim Erkalten in deutlichen Krystallen ab, die sich unter dem Mikroskope als wohlausgebildete sechsseitige Prismen erweisen. In hoher Temperatur sublimirt sie ohne zu schmelzen.

Bei der Elementaranalyse erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,272 gr. Säure gaben 0,1205 gr. H_2O und 0,621 gr. CO_2.

II. 0,3345 gr. Säure gaben 0,160 gr. H_2O und 0,7555 gr. CO_2.

Berechnet:	Gefunden:	
für $C_{10} H_8 O_4$.	I.	II.
H = 5,155	4,926	5,381 %
C = 61,855	62,132	61,734 „
O = 32,990		
100		

Das

β-cumidinsaure Baryum,

$$C_6 H_2 \cdot (CH_3)_2 \cdot (CO_2)_2 Ba + 2^1/_2 H_2 O,$$

erhalten durch Behandlung der Säure mit kohlensaurem Baryum, ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt aus stark eingedampfter Lösung sehr gut in derben übereinander geschobenen Tafeln.

Bei 120° getrocknet, verloren 2,785 gr. des Salzes 0,3475 gr. Wasser.

Berechnet für $C_{10} H_8 O_4 Ba + 2^1/_2 H_2 O$:	Gefunden:
$H_2 O = 12{,}032$	12,477 %

Bei einer Baryumbestimmung gaben 2,435 gr. des wasserfreien Salzes 1,6815 gr. Ba SO_4 [1]).

Berechnet für $C_{10} H_8 O_4 Ba$:	Gefunden:
$Ba = 41{,}64$	40,62 %

Der

β-Cumidinsäuredimethylester,

$$C_6 H_2 \cdot (CH_3)_2 (CO_2 \cdot CH_3)_2,$$

krystallisirt aus warmem Methylalkohol ausgezeichnet schön in fingerlangen, diamantglänzenden, flachen Nadeln. Er schmilzt bei 114° und siedet gegen 297°.

Durch Destillation des β-cumidinsauren Baryums mit überschüssigem Kalk wurde reines Paraxylol erhalten, welches in der Kälte sofort erstarrte und mit Salpeterschwefelsäure das charakteristische, bei 137° schmelzende Trinitroderivat lieferte. Hieraus ergiebt sich für die Säure die obige Constitutionsformel.

---

[1]) Die Baryumbestimmungen ergaben sowohl beim α-, als auch beim β-cumidinsauren Salze einen etwas zu niedrigen Werth, weil ich, um die Säuren zu retten, nicht direct mit Schwefelsäure abdampfte, sondern nach der Fällung der Säuren mittelst Salzsäure das Baryum im Filtrate bestimmte. Die Säuren fallen jedoch sehr voluminös aus und lassen sich nicht leicht vollständig rein auswaschen.

Der zweite, bei 76° schmelzende, in Methylalkohol leichter lösliche Dimethylester, lieferte dieselbe α-Cumidinsäure, wie der oben beschriebene, auf synthetischem Wege erhaltene. Die Salze wurden durchaus übereinstimmend gefunden. Um die Identität ganz ausser Frage zu stellen, spaltete ich auch hier durch Destillation des Baryumsalzes mit Kalk das Xylol ab. Dieses Xylol blieb selbst bei —20° flüssig. Sein Trinitroderivat schmolz bei 178°, es war somit Metaxylol.

Die durch Oxydation des Durols entstehende **„Cumidinsäure"** ist also ein Gemenge der beiden Säuren:

$$C_6H_2 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{3}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}O_2H \cdot \overset{6}{C}O_2H \text{ und}$$

$$C_6H_2 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}H_3 \cdot \overset{2}{C}O_2H \cdot \overset{5}{C}O_2H.$$

Die dritte mögliche Dicarbonsäure, eine dimethylirte Orthophtalsäure, habe ich nicht beobachtet.

Duroltricarbonsäure.

Cumidinsäure wurde in schwach alkalischer Lösung mit der berechneten Menge Kaliumpermanganats weiter oxydirt, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später unter Erwärmen auf dem Wasserbade. Aus der filtrirten und dann ziemlich stark eingedampften Lösung wurde die unangegriffene Cumidinsäure durch Salzsäure gefällt. Die Duroltricarbonsäure lässt sich durch Ausfällen mit Salzsäure nicht gewinnen, da dieselbe in Wasser äusserst leicht löslich ist. Ich erhielt die Säure jedoch dadurch, dass ich die mit Salzsäure angesäuerte Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene eindampfte. Der Rückstand wurde, um auch die letzten Spuren von Salzsäure zu verjagen, zu wiederholten Malen in Wasser gelöst und wiederum eingedampft. Aus dem so erhaltenen Gemenge

von Chlornatrium und Tricarbonsäure wurde letztere mit Alkohol extrahirt. Da jedoch die Säure beim Abdestilliren des Alkohols schon theilweise in den Ester übergeführt wurde, so musste der Rückstand, nachdem derselbe durch Lösen in wasserfreiem Aether auch von den letzten Spuren Chlornatriums befreit war, mit überschüssiger Kalilauge gekocht werden. Diese alkalische Lösung wurde dann mit überschüssiger Essigsäure versetzt und aus dieser Lösung die Säure mittelst Bleizuckerlösung als duroltricarbonsaures Blei gefällt, welches Salz in kaltem und heissem Wasser ganz unlöslich ist. Dies Bleisalz wurde mit heissem Wasser gewaschen, bis alle essigsauren Salze entfernt waren, und alsdann durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Aus der, vom Schwefelblei abfiltrirten, und stark eingedampften Lösung schied sich die Säure in kleinen Warzen ab.

Die **Duroltricarbonsäure,** $C_6 H_2 \cdot CH_3 \cdot (CO_2 H)_3$, ist eine sehr stark sauer schmeckende und reagirende Säure. Sie ist leicht löslich in kaltem, äusserst leicht löslich in heissem Wasser; Alkohol und Aether nehmen sie sehr leicht auf, hingegen ist sie in Benzol fast unlöslich. Bei 215° schmilzt sie unter starker Bräunung und Gasentwickelung.

Die ammoniakalische Lösung der Säure bleibt nach Zusatz von Baryumchlorid in der Kälte klar, beim Erwärmen jedoch scheidet sich das Baryumsalz als schwach krystallinischer schwerer Niederschlag ab.

Durch Calciumchlorid wird aus der ammoniakalischen Lösung ein Calciumsalz der Tricarbonsäure auch in der Hitze nicht gefällt. (— Unterschied der Duroltricarbonsäure von der Pyromellithsäure. —)

Durch Erhitzen der Säure im Kohlensäurestrome ein Anhydrid darzustellen, wollte mir nicht gelingen, sondern die Säure zersetzte sich unter starkem Auf-

schäumen, ohne eine zur näheren Untersuchung ausreichende Menge eines Sublimates zu geben. —

Durch Behandlung der Säure mit kohlensaurem Kalke erhielt ich:

Das

duroltricarbonsaure Calcium,

$$[C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot (CO_2)_3]_2 \cdot Ca_3.$$

Dasselbe ist in kaltem und heissem Wasser leicht löslich und scheidet sich bei längerem Stehen der stark eingedampften Lösung in schwach krystallinischen Krusten ab.

Bei einer Kalkbestimmung hinterliessen 0,5645 gr. des aus wässeriger Lösung durch Alkohol gefällten, und bei 120° getrockneten Salzes beim Glühen über dem Gebläse 0,168 gr. Calciumoxyd.

Berechnet für $C_{20}H_{10}O_{12}Ca_3$.	Gefunden
Ca = 21,35	21,26 %.

Der

Duroltricarbonsäuretrimethylester,

$$C_6H_2 \cdot CH_3 \cdot (CO_2 \cdot CH_3)_3,$$

durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure erhalten, bildet eine syrupdicke, stark lichtbrechende, schwach nach Honig riechende Flüssigkeit, welche ohne wesentliche Zersetzung gegen 315° siedet und selbst bei längerem Stehen in Kältemischung nicht krystallinisch erhalten werden konnte.

Von einer weiteren Untersuchung der Duroltricarbonsäure habe ich leider aus Mangel an Material abstehen müssen. Es giebt zwar der, aus dem Kalksalze durch überschüssigen Kalk abgesprengte Kohlenwasserstoff mit Salpeterschwefelsäure ein festes Nitroproduct, doch reichten die wenigen Tropfen, welche ich erhalten hatte, nicht hin, um den Kohlenwasserstoff mit voller Sicherheit als Toluol bezeichnen zu können.

Wenn ich somit die von mir dargestellte Säure auch nicht zweifellos als die reine Tricarbonsäure des Durols

bezeichnen kann, so wird doch meine Ansicht sehr gestützt durch das gut stimmende Resultat, welches die Analyse des Calciumsalzes ergab, sowie durch den Umstand, dass bei der weiteren Oxydation der Cumidinsäure nur noch die Tricarbonsäure und die Pyromellithsäure entstehen können, letztere jedoch, wie auch oben schon angegeben, sich wesentlich von meiner Säure unterscheidet.

Endlich mögen noch einige Beobachtungen, welche ich bei dem Versuche, das Mononitrodurol darzustellen, machte, angeführt werden.

Wird Durol in Eisessiglösung vorsichtig nitrirt, so scheidet sich nach dem Zusatz von Wasser ein schwach gelbliches, angenehm riechendes Oel ab, welches selbst bei längerem Stehen in Kältemischung nicht erstarrte. Versucht man dasselbe zu destilliren, so beginnt es schon bei ungefähr 100°, unter heftiger Entwickelung von salpeterigen Dämpfen und raschem Steigen der Temperatur, sich zu zersetzen.

Dasselbe Oel habe ich, wenngleich nicht in so bedeutender Menge, wie Nef[1]), auch bei der Oxydation des Durols mit verdünnter Salpetersäure beobachtet. — Alle Versuche, durch Reduction dieses Oeles einen Amidokörper zu erhalten, gaben negative Resultate; nur einmal erhielt ich eine ganz geringe Spur einer weissen, an der Luft sich bald rothbraun färbenden Substanz, welche allerdings beim Erwärmen mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge die für die Monamine charakteristische Carbylamin-Reaction ergab.

Auch ein Versuch, durch partielle Amidirung des Dinitrodurols mittelst Schwefelammoniums und darauf

---

[1]) Ber. XVIII. 2801.

folgender Diazotirung in alkoholischer Lösung zu dem Mononitrodurol zu gelangen, führte nicht zum Ziel, sondern durch die Einwirkung des Schwefelammoniums resultirte eine schwefelhaltige Verbindung, welche an der Luft zu einem braunen, stark nach Asa foetida riechenden Harze eintrocknete.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Jacobsen für die mir während meiner Arbeit freundlichst ertheilten Rathschläge meinen besten Dank auszusprechen.